

# Brennendes Eis

## Methanhydrat – Energiequelle der Zukunft oder Gefahr fürs Klima?

Christian Gutt, Werner Press, Gerhard Bohrmann, Jens Greinert und Alfred Hüller

Am Meeresgrund und vereinzelt in Dauerfrostböden liegt eine schier unerschöpfliche Energiequelle verborgen: Methanhydrat – eine Einschlussverbindung aus Wasser und Methan, in der das Methangas in Eiskäfigen eingeschlossen wird. Makroskopisch nimmt Methanhydrat eine eisähnliche Gestalt an. In reiner Form ist es schneeweiß und zersetzt sich bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck. Dabei wird Methangas frei, dessen Menge ausreicht, um eine dauerhafte Flamme bis zur vollständigen Zersetzung eines Gashydratbrockens zu erzeugen – daher rührt auch der Name „Brennendes Eis“. Die mikroskopische Struktur und Dynamik von Methanhydrat waren bislang noch weitgehend unerforscht. Neutronenstreuexperimente ergaben jetzt erste Einsichten.

Gashydrate galten lange Zeit als chemische Labor-Kuriosität, obwohl ca. 100 verschiedene Gase als Hydratbildner bekannt sind. Erst in den 30er Jahren des 20. Jahrhunderts wurde die Öl- und Gasindustrie auf sie aufmerksam: Festes Methanhydrat verstopfte immer wieder die großen Pipelines. In den 70er Jahren postulierten russische Wissenschaftler zunächst aufgrund theoretischer Überlegungen natürliches Vorkommen in den Meeresböden, die dann in den 80er Jahren durch Proben vom Meeresboden nachgewiesen wurden. Seither weiß man, dass Methanhydrat weltweit in den Sedimenten der Ozeane und in kleineren Mengen auch in den Dauerfrostböden Russlands und Kanadas vorkommt. Wegen dieser immens großen Vorkommen wird es zum einen als mögliche (fossile) Energiereserve der Zukunft gehandelt, zum anderen ist das gespeicherte Methan ein gefürchtetes Treibhausgas, das im Falle einer größeren Freisetzung erheblich zur globalen Erwärmung beitragen könnte.

Viele Länder wie Japan, USA, Kanada, Indien und Deutschland haben daher umfangreiche Programme zur Erforschung der Hydrate gestartet (siehe z. B. [1]). Ist eine Nutzung als Energiequelle möglich? Wie geschieht die Einbindung in den globalen Kohlenstoffkreislauf und welchen Einfluss auf eine ganze Reihe von geologischen, biologischen und geochemischen Prozessen hat das Methanhydrat? Solche und ähnliche Fragen lassen sich nur auf der Grundlage einer genauen Kenntnis der physikalisch-chemischen Eigenschaften beantworten, wobei diese Eigenschaften wiederum



Man sieht sofort, warum Methanhydrat auch brennendes Eis genannt wird: Während das frei werdende Methan eine konstante Flamme nährt, tropft geschmolzenes Eis als Wasser ab.

von der mikroskopischen Struktur und den Wechselwirkungen im Methanhydrat abhängen. Die physikalischen Wechselwirkungen zwischen den eingeschlossenen Methanmolekülen und dem sie umgebenden Hydratgerüst bestimmen z. B. die Druck- und Temperaturbedingungen, unter denen Methanhydrat stabil ist. Sie legen weiterhin fest, wie viele der Käfige in der Hydratstruktur mit Methan besetzt sind, und entscheiden somit über die im Hydrat gespeicherte Gasmenge. Offenbar sind sie auch für die niedrige thermische Leitfähigkeit verantwortlich, die ein wichtiger physikalischer Parameter in der Gasförderung ist. Zur Untersuchung dieser Eigenschaften ist an der Universität Kiel eine enge Kooperation zwischen Physikern und Meeresgeologen entstanden.

### Die Bildung von Methanhydrat

Damit Methanhydrat überhaupt entstehen kann, müssen zum einen Methan und Wasser vorhanden sein. Zum anderen sind gleichzeitig auch spezielle Druck-Temperatur-Bedingungen erforderlich. Methangas entsteht z. B. in großen Mengen im Sediment der Kontinentalabhänge, wo durch hohe Planktonpro-

Dr. Christian Gutt, Prof. Dr. Werner Press, Institut für Experimentelle und Angewandte Physik, Universität Kiel, Leibnizstraße 19, 24098 Kiel; Dr. Gerhard Bohrmann, Dr. Jens Greinert, GEOMAR, Forschungszentrum für marine Geowissenschaften der Universität Kiel, Wischhofstraße 1–3, 24148 Kiel; Prof. Dr. Alfred Hüller, Institut für Theoretische Physik I, Universität Erlangen-Nürnberg, Staudtstraße 7, 91058 Erlangen

duktivität der Ozeane große Mengen organischen Materials in den Sedimenten für die Gasbildung zur Verfügung stehen. Bei einer Wassertemperatur von 4 °C kann sich Methanhydrat ab einer Wassertiefe von 400–500 m im Sediment bilden. Die Mächtigkeit der Hydratzone ist durch den geothermischen Gradienten beschränkt, der dafür verantwortlich ist, dass ab einer bestimmten Tiefe im Sediment die Temperatur im Meeresboden zur Hydratbildung wiederum zu hoch ist. In

somit zumindest potenziell eine mögliche Energiequelle für die Zukunft dar. Will man diese Energiequelle jedoch wirtschaftlich nutzen, benötigt man – unabhängig von der Treibhausproblematik des Kohlendioxids – ganz neu entwickelte Fördermethoden. Die meisten Szenarien gehen davon aus, das Hydrat im Sediment aufzulösen: entweder durch warmes Wasser oder durch Unterdruck. Das frei werdende Gas würde dann über Pipelines zur Meeresoberfläche gelangen.

**Abb. 1:** Methanhydratvorkommen sind weit verbreitet. Die Kreise zeigen die bis heute bekannten marinen Vorkommen, während die Dreiecke die derzeit bekannten Vorkommen in den Dauerfrostregionen darstellen. Am Hydratrücken im Nordostpazifik ließen sich 1996 erstmals größere Mengen an marinen Hydraten bergen [2].



diesen Tiefen liegt dann oftmals freies Gas im Sediment vor. Damit hängt die Mächtigkeit der Hydratzonen von den jeweiligen geologischen Bedingungen ab. Allgemein können Hydratschichten in den Ozeanböden bis zu 1 100 m dick werden. Die Hydrate wirken dabei im Porenraum des marinen Sediments wie Zement und erzeugen eine hohe Festigkeit und Stabilität im Meeresboden. Dementsprechend zieht eine Zersetzung von Gashydrat durch Temperatur- und Druckschwankungen eine starke Abnahme der Bodenfestigkeit nach sich und kann submarine Hangrutschungen auslösen. So wird die so genannte Storegga-Rutschung vor ca. 7 000 Jahren am Kontinentalrand Norwegens mit Gashydraten in Verbindung gebracht.

### Vorkommen und Nachweis

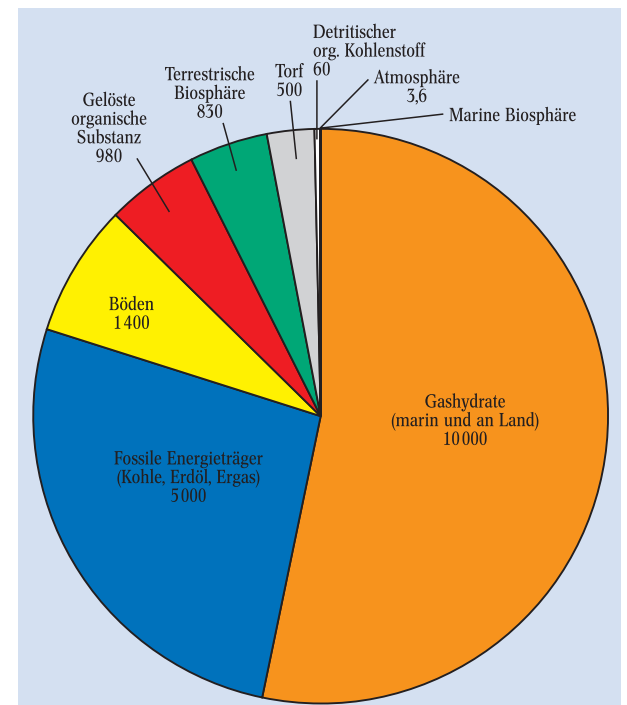
Gashydratvorkommen im Sediment lassen sich auf zwei Arten nachweisen: entweder durch Probebohrungen oder durch geophysikalische Registrierung eines so genannten Boden-simulierenden Reflektors (BSR) in seismischen Messungen. Dieser BSR macht sich durch starke Reflexion in seismischen Messungen bemerkbar und wird hervorgerufen durch unterschiedliche Schallgeschwindigkeiten an der Grenzfläche von hydrathaltigen Sedimenten zu solchen mit freiem Methangas, die die Untergrenze der Hydratzone im Sediment bilden. Aus diesen Messungen erhält man ein Bild der bis heute bekannten Hydratvorkommen (Abb. 1). Die physikalischen Druck- und Temperaturbedingungen zur Hydratbildung sind in den Ozeanen häufig gegeben, sodass nur das Methan einen limitierenden Faktor darstellt. Aufgrund starker Methanbildung sind bis jetzt an fast allen Kontinentalrändern Gashydrate gefunden worden, aber auch im Kaspischen Meer, im Schwarzen Meer, im Mittelmeer und im Baikalsee.

### Energiepotenzial und Klimafaktor

Da Methanhydrat weltweit vorkommt, ist die darin gespeicherte Menge an Kohlenstoff enorm und wird mit einigen Unsicherheiten auf die Größenordnung von ca. 10 000 Gigatonnen geschätzt (Abb. 2) [3]. Diese Menge übertrifft die zurzeit bekannten Mengen an Kohlenstoff fossiler Brennstoffe bei weitem und stellt

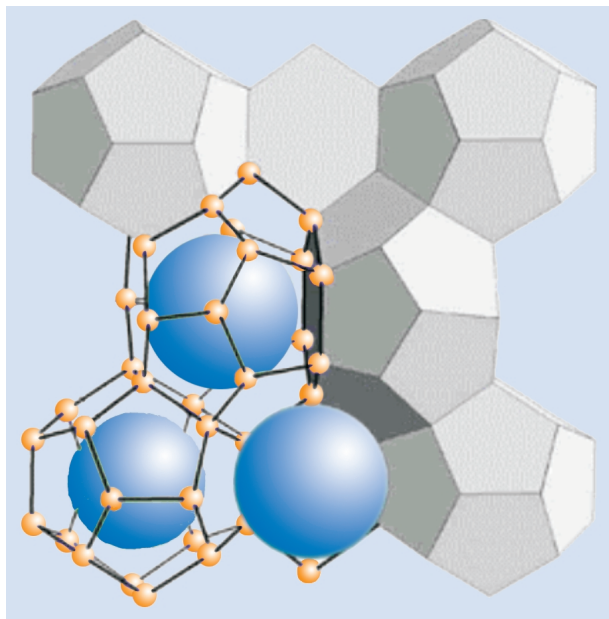
Die Förderung von Gas aus den marinen Hydratvorkommen ist jedoch aufgrund der schwierigen Bedingungen und des bislang unbekannten Umweltrisikos mittelfristig unwahrscheinlicher als Förderungen aus den Dauerfrostgebieten, wie sie z. B. in Sibirien in sehr geringem Umfang seit 1969 existieren [3]. Wegen dieser Schwierigkeiten, und da die heute bekannten Erdgas-mengen noch für mindestens zwei Generationen ausreichen, unternehmen im Moment nur wenige Länder mit geringen konventionellen Ressourcen wie z. B. Japan größere Anstrengungen, um Gashydrate aus dem Meer wirtschaftlich abzubauen.

Die Frage, inwieweit die in den Hydraten gespeicherten Mengen an Methangas die Umwelt über den Treibhauseffekt beeinflussen ( $\text{CH}_4$  ist ein ca. 30-mal effektiveres Treibhausgas als  $\text{CO}_2$ ), ist noch schwieriger zu beantworten als die Frage nach der Ausnutzung als Energiequelle. Man weiß derzeit noch zu wenig, um die marinen Methanhydrate in den heutigen Klimamodellen mit größerer Sicherheit berücksichtigen zu können [1, 3]. Sicher ist nur, dass eine schnelle Destabilisierung großer Gashydratmengen – etwa durch geänderte Meeresströmungen oder tektonische Bewegungen die klimatischen Bedingungen gravierend beeinflussen



**Abb. 2:** Die in den weltweiten Vorkommen von Methanhydrat gespeicherte Menge an brennbarem Kohlenstoff wird auf ca. 10 000 Gigatonnen geschätzt (alle Angaben in Gigatonnen Kohlenstoff: 1 Gt =  $10^9$  t).





**Abb. 3:** Methanhydrat besitzt eine kubische Kristallstruktur. Die Elementarzelle besteht aus acht Eiskäfigen, in denen die  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle (orange) über H-Brücken miteinander verbunden sind. In den Eiskäfigen ist je ein Methanmolekül (blau) eingebaut, die stöchiometrische Formel lautet  $8 \text{ CH}_4 \cdot 46 \text{ H}_2\text{O}$ .

würde [4]. Um die chemischen und physikalischen Eigenschaften besser verstehen zu können, haben wir Gashydrate auf mikroskopischer Ebene untersucht. Im Folgenden werden wir zeigen, welchen Beitrag Untersuchungen auf mikroskopischer Ebene zur Aufklärung von Struktur und Dynamik leisten können.

### Untersuchungen von Gashydraten auf mikroskopischer Ebene

Wenn die Struktur und die Dynamik von Methanhydrat bekannt sind, hat man die Grundlage für ein mikroskopisches Verständnis der Gashydrate. Zu diesem Zweck haben wir Methanhydrat mithilfe der Neutronenstreuung untersucht. Hierbei ist es von besonderem Vorteil, dass sich die beiden Isotope H und D des Wasserstoffs bei Neutronenstreuung grundverschieden verhalten. Diffraktionsexperimente mit kohärent elastischer Neutronenstreuung lassen sich an Proben durchführen, bei denen die Wasserstoffatome der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle durch Deuterium ersetzt wurden. Solche Experimente liefern Informationen über die Kristallstrukturen und können z. B. Fragen nach der Besetzungszahl der Käfige beantworten und ermöglichen somit eine Abschätzung der in den Hydraten gespeicherten Methanmenge. Experimente mit inelastischer Neutronenstreuung wurden an protonierten Proben durchgeführt und liefern Informationen über Anregungen im Energiebereich von meV. Typischerweise fallen die Translations- und Rotationsanregungen in molekularen Festkörpern in diesen Bereich. Wie alle wasserstoffhaltigen Systeme streuen die Hydrate Neutronen sehr stark. Sie eignen sich daher hervorragend für die inelastische Neutronenstreuung.

#### Die Struktur

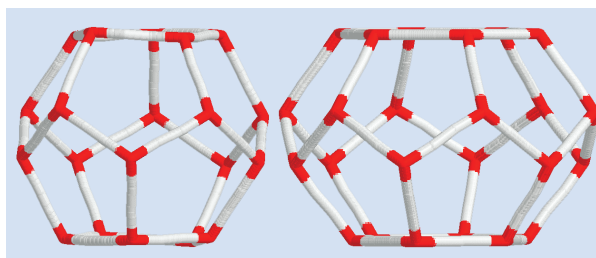
Die Bildung von Methanhydrat aus Methan und Wasser unter entsprechendem Druck kann man als eine Antwort auf den hydrophoben Effekt ansehen: Anstelle einer Entmischung in eine methan- und eine wasserreiche Phase, wie man es vom hydrophoben Methan

zunächst erwarten würde, legen sich die  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle unter Beibehaltung ihrer H-Brücken zu den nächsten Nachbarn um das Methanmolekül und schließen es auf diese Weise in einen Käfig ein. Die Kristallstruktur der Gashydrate lässt sich dann als eine Packung von Polyederkäfigen auffassen, in denen die Methanmoleküle als Gäste gefangen sind (Abb. 3).

Unter natürlichen Druckbedingungen im Sediment können drei verschiedene Kristallstrukturen der Gashydrate auftreten: die beiden kubischen Strukturen I und II und die hexagonale Struktur H (erst kürzlich wurden neue Hochdruckphasen von Methanhydrat entdeckt [5]). Welche Struktur auftritt, hängt von der Gaszusammensetzung ab. Nach bisherigen Erkenntnissen kommt in der Natur die Struktur I am häufigsten vor. Die kubische Struktur I von Methanhydrat haben wir in einem Diffraktionsexperiment mit Neutronen untersucht und präzise kristallographische Parameter erhalten [6]. Die Struktur I (chem. Formel  $8 \text{ CH}_4 \cdot 46 \text{ H}_2\text{O}$ ) besteht aus acht Eiskäfigen in der Einheitszelle (Abb. 3): sechs großen Käfigen (so genannte Tetrakaidakaeder) und zwei kleinen Käfigen (pentagonale Dodekaeder) (Abb. 4).

Berücksichtigt man den van-der-Waals-Radius der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle, so haben die kleinen Käfige ein kugelförmiges Volumen mit dem Radius  $2,37 \text{ \AA}$ . Das Volumen der großen Käfige hat die Form eines Ellipsoids mit einer langen Halbachse von  $3,1 \text{ \AA}$  und einer kurzen Halbachse von  $2,8 \text{ \AA}$ .

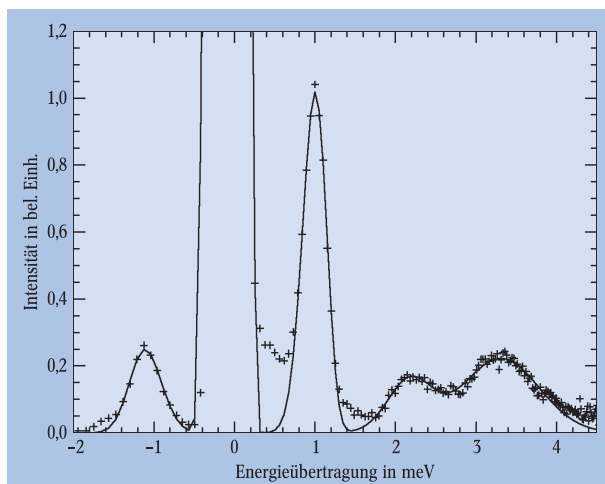
Die Struktur I wird von Gasmolekülen bzw. Atomen gebildet, die einen Durchmesser von  $3,8\text{--}4,3 \text{ \AA}$  haben, wie z. B.  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  oder Xenon. Die Zusammensetzung ist dabei keineswegs streng stöchiometrisch, d. h. einzelne Käfige können leer bleiben. Das hat auf die im Hydrat gespeicherte Gasmenge großen Einfluss. Wichtigster Parameter ist hier die Größe der Gastmoleküle: Im Xenonhydrat (Gast-Durchmesser  $4,3 \text{ \AA}$ ) sind z. B. lediglich 75 % der kleinen Käfige besetzt, während im Methanhydrat (Gast-Durchmesser  $4,1 \text{ \AA}$ ) die Besetzung bei nahezu 100 % liegt. Die großen Käfige sind bei beiden Hydraten vollständig besetzt. Die Hydratgitter selbst passen sich dabei kaum an Größe und Geometrie der Gäste an. Ursache dafür sind die relativ starren Wasserstoffbrücken im Hydratgitter. Abweichungen von der tetraedrischen Wasserkoordination sind offenbar so ungünstig, dass bei einer stärkeren



**Abb. 4:** Die Kristallstruktur von Methanhydrat wird aus zwei kleinen Käfigen (pentagonale Dodekaeder) und sechs großen Käfigen (Tetrakaidakaeder) aufgebaut.

Fehlanpassung zwischen Gast und Gitter das System bevorzugt in eine andere Struktur (II oder H) ausweicht. So bildet z. B. eine Gasmischung aus 99 % Methan und 1 % Propan (wie sie im Zusammenhang mit der Erdölgenese durch eine thermokatalytische Umwandlung aus organischen Substanzen in tieferen Erdschichten entstanden ist) die Struktur II, die schon bei der halben für reines Methanhydrat notwendigen Wassertiefe stabil ist [3].

Die starke Abhängigkeit der Besetzungszahlen der Käfige von der Größe des Gastes zeigt, dass der repulsive Anteil der Wechselwirkung zwischen Gast und Gitter dominiert. So ist die leere Hydratstruktur instabil, da auf die  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle eine in die Käfigmitte gerichtete resultierende Kraft wirkt. Erst der Einbau von Gästen ermöglicht es über die repulsive Wechselwirkung mit den  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen, die Käfige vor dem Kollaps zu bewahren.



**Abb. 5:** Im Neutronenspektrum einer natürlichen Gashydratprobe aus dem Nordostpazifik bei  $T = 5 \text{ K}$  sind die relativ scharfen Rotationslinien der quantenmechanischen Methan-Rotoren in den Eiskäfigen deutlich zu sehen (aufgenommen am ILL in Grenoble).

### Die Rotationsdynamik

Die Dynamik der eingeschlossenen Methanmoleküle gibt Auskunft über die Potentiale und damit über die Wechselwirkungen in den Eiskäfigen. Bei Methanhydrat treten sowohl Translations- als auch Rotationsbewegungen der Moleküle in den Käfigen auf. Die Rotationsbewegung ist aus zwei Gründen interessant: Zum einen sind die Rotationsniveaus der Methanmoleküle bei tiefen Temperaturen sehr empfindliche Sonden der lokalen Käfigpotentiale [7]. Zum anderen wird die thermische Leitfähigkeit durch Streuung der Phononen an den Rotationsbewegungen der Methanmoleküle beeinflusst.

Dass die eingeschlossenen Moleküle in den Käfigen nahezu frei rotieren können, wobei der Schwerpunkt in der Käfigmitte lokalisiert ist, wird aus den Neutronenspektren von einer natürlichen Methanhydratprobe aus dem Nordostpazifik bei tiefen Temperaturen ( $T = 5 \text{ K}$ ) sichtbar (Abb. 5) [8]: Die meisten Neutronen werden ohne Energieänderung am Eisgitter gestreut, was zum starken elastischen Peak bei  $0 \text{ meV}$  führt.

In Abbildung 5 sind aber auch deutlich drei relativ scharfe inelastische Peaks von fast freien quantenmechanischen „Methan-Rotoren“ bei Energieüberträgen von  $1,1 \text{ meV}$ ,  $2,1 \text{ meV}$  und  $3,2 \text{ meV}$  zu sehen. Die Peaks entsprechen den Rotationsübergängen zwischen den Drehimpulzeigenzuständen  $J = 0 \rightarrow J = 1$ ,  $J = 1 \rightarrow J = 2$  und  $J = 0 \rightarrow J = 2$  der Methanmoleküle in den Eiskäfigen. Offensichtlich wurde hier ein Quantenkristall hoher Güte vom Meeresboden geborgen [8]. Ein ähnliches Spektrum wurde kurz zuvor nur an synthetischen Proben gemessen [9]. Der Peak bei  $1,1 \text{ meV}$  liegt dabei nur  $0,2 \text{ meV}$  vom Rotationsübergang  $J = 0 \rightarrow J = 1$  eines vollständig freien Methanmoleküls (bei  $1,31 \text{ meV}$ ) ent-

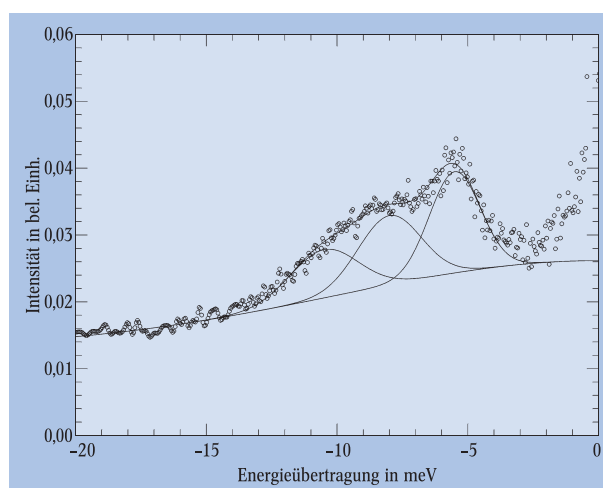
fernt. Eine genauere Analyse der Spektren ergibt, dass das in den Eiskäfigen herrschende Orientierungspotential von der elektrostatischen Dipol-Oktupol-Wechselwirkung zwischen den  $\text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{CH}_4$ -Molekülen dominiert wird und dass das daraus resultierende mittlere Rotationspotential mit  $8\text{--}10 \text{ meV}$  relativ schwach ist [10]. Offensichtlich führt die hohe Käfigsymmetrie zu einer starken Kompensation der  $\text{H}_2\text{O}$ -Dipolfelder und erlaubt somit die nahezu freie Rotation der Methanmoleküle.

### Die Translationsdynamik

Neben der Rotation treten auch Translationsbewegungen der eingeschlossenen Methanmoleküle auf, die einen unmittelbaren Einfluss auf die Eiskäfige und somit auf die Gitterdynamik der Hydrate haben. Da Gashydrat zu mehr als  $80\%$  aus Wassermolekülen besteht, ähneln sich die Kristallgitter von Eis und Hydrat bezüglich struktureller Eigenschaften wie z. B. Bindungsabständen und -winkeln sehr. Das gilt hingegen nicht für die Gitterdynamik, die ein ungewöhnliches Verhalten aufweist. Dies zeigt sich z. B. in der Wärmeleitfähigkeit (ca.  $0,5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), die um einen Faktor fünf niedriger ist als im Eis [3].

Die Wärmeleitfähigkeit ist ein wichtiger Parameter im Hinblick auf die Gasförderung, bei der Wärmeenergie innerhalb der Hydratschichten transportiert werden muss, oder auch im Hinblick auf Auswirkungen von lokalen Temperaturschwankungen auf umgebende Hydratschichten (z. B. durch Zersetzung). Interessant ist nicht nur der geringe Wert der Wärmeleitfähigkeit, sondern auch ihr Temperaturverlauf, der demjenigen von Gläsern oder amorphen Festkörpern ähnlicher ist als dem eines kristallinen Festkörpers [11].

Entscheidend für die geringe Wärmeleitfähigkeit sind die Vibrationen der Gäste in den Käfigen. Da das Translationspotential für die eingeschlossenen Gäste von der repulsiven Wechselwirkung mit dem Gitter geprägt wird, ist es mit der geometrischen Form der Käfige oder, genauer gesagt, mit der Form der Äquipotentialflächen eng verbunden. In Molekulardynamik-Simulationen ließ sich immer wieder beobachten, dass die Gastmoleküle mit drei verschiedenen Frequenzen



**Abb. 6:** Spektrum einer halbdeutierten ( $8 \text{ CH}_4$ ,  $46 \text{ D}_2\text{O}$ ) Methanhydratprobe bei  $T = 150 \text{ K}$ . Die gedämpfte Rotationsbewegung der Methanmoleküle erzeugt eine intensive, breite Lorentz-Linie, auf der die inelastischen Translationsanregungen der Methanmoleküle in den Käfigen sichtbar werden (gemessen am Flugzeitspektrometer FOCUS des Paul-Scherrer-Instituts, Schweiz).

schwingen [12]. Bei diesen so genannten Käfigmoden handelt es sich um lokalisierte Schwingungen der Gäste in den Käfigen. Dabei herrscht im kleinen Käfig das stärkste Potential und die Gäste vibrieren mit der höchsten Frequenz. Zwei niedrigere Frequenzen sind mit den Moden im großen Käfig verbunden, die den Bewegungen entlang der unterschiedlichen Achsen des Käfigellipsoids entsprechen.

Diese Käfigmoden haben wir mit inelastischer Neutronenstreuung am FOCUS-Spektrometer des Paul-Scherrer-Instituts untersucht. Abbildung 6 zeigt das Spektrum einer synthetischen Methanhydratprobe ( $8 \text{ CH}_4 \cdot 46 \text{ D}_2\text{O}$ ) bei  $T = 150 \text{ K}$ . Die sichtbaren breiten Peaks liegen an Positionen, die auch in Molekuldynamik-Simulationen für die Käfigmoden gefunden wurden. Ein möglicher Grund für die relativ große Linienbreite könnte eine Kopplung zwischen Rotations- und Translationsbewegung sein. Zusätzlich zu den

moden der schweren Xe-Atome im Hydratgitter sind resonante Moden, d. h. die Käfigwände schwingen zusammen mit den Xe-Atomen. Die Frequenzen der Gitter-Zustandsdichte entsprechen somit den Frequenzen der Xenon-Käfigmoden. Diese Messungen erlauben daher einen ersten Schritt im Verständnis der anormalen thermischen Wärmeleitfähigkeit vieler Gashydrate: Die Gast-Gitter-Kopplung stellt einen effizienten Streumechanismus für die Phononen dar. Durch diese Streuung wird die freie Weglänge der wärmetragenden akustischen Phononen des Gitters stark eingegrenzt. Die Experimente zur Wärmeleitfähigkeit liefern einen ersten Mosaikstein im Gesamtbild des Methanhydrats. Und wenn eines Tages mehr Details bekannt sind, sollten sich auch sehr komplexe Fragen wie z. B. nach den Klimagefahren oder der zukünftigen Nutzung beantworten lassen.

### Fazit und Ausblick

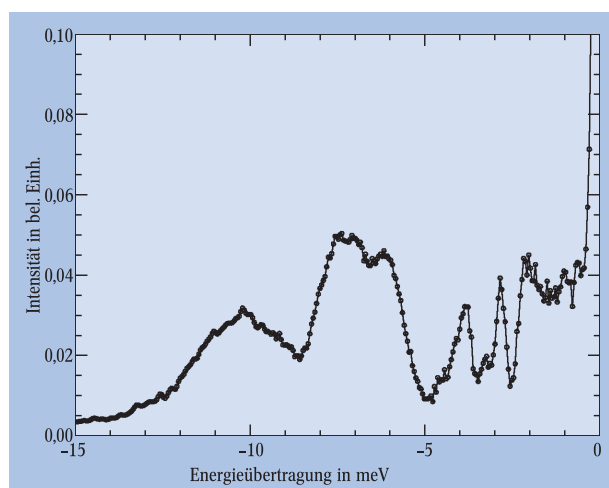
Ein genaues Verständnis des mikrostrukturellen Aufbaus von Methanhydrat und seiner physikalisch-chemischen Eigenschaften ist für die quantitative Betrachtung und Bilanzierung der natürlichen Vorkommen von großer Bedeutung. Unsere Untersuchungen sind ein erster Schritt in diese Richtung. Durch Neutronenstreuung an Gashydraten erhielten wir Aussagen über die Struktur und Dynamik von Methanhydrat. Wir wissen heute, dass die niedrige und glasartige Wärmeleitfähigkeit des Methanhydrats durch die Gast-Gitter-Kopplung bedingt ist, die einen effizienten Streumechanismus für Phononen darstellt.

Die Gashydratforschung an der Universität Kiel wird durch das BMBF-Projekt „Gashydrate im Geosystem“ gefördert [1]. In diesem Rahmen werden sich zukünftige Experimente und Untersuchungen am Methanhydrat auf die natürlichen Bedingungen konzentrieren, d. h. auf Forschungen bei Drücken von 100 bar und Temperaturen von  $4^\circ\text{C}$ . Weitere Untersuchungen sind notwendig, um das natürliche Spektrum von Gashydraten besser einschätzen zu können. Mit neuen Techniken sind strukturelle Untersuchungen, z. B. optische Dünnschnittuntersuchungen und rasterelektronenmikroskopische Studien, geplant (siehe z. B. [14]). Weiterhin sollen Probennehmer mit Autoklavtechnologien eingesetzt werden, sodass die Gashydrate unter in-situ Bedingungen vom Meeresboden geborgen und unter Druckerhaltung ins Labor gebracht werden können.

### Literatur

- [1] E. Suess, J. Thiede: Gashydrate im Geosystem – Forschungsstrategie. Forschungszentrum Jülich; Projektträger Biologie, Energie, Umwelt im Auftrag des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (1999)
- [2] E. Suess, G. Bohrmann, J. Greinert, E. Lausch, Spektrum der Wissenschaft **6**, 62 (1999)
- [3] E. D. Sloan, Clathrate Hydrates of Natural Gases, Marcel Dekker Inc., New York 1990
- [4] E. Suess et al., Earth and Planetary Science Letters **170**, 1 (1999)
- [5] J. S. Loveday et al., Nature **410**, 661 (2001)
- [6] C. Gutt, B. Asmussen, W. Press, J. S. Tse, Y. P. Handa, M. R. Johnson, J. Chem. Phys. **113**, 4713 (2000)
- [7] W. Press, Single Particle Rotations in Molecular Crystals, Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 92, Springer Verlag, Berlin 1981

Weitere Infos über aktuelle Gashydratforschung unter [www.gashydrate.de](http://www.gashydrate.de)



**Abb. 7:** Phononenzustandsdichte von Xenonhydrat bei  $T = 100 \text{ K}$ . Die drei niederfrequenten Peaks in der Zustandsdichte bei  $E = -1,95 \text{ meV}$ ,  $-2,88 \text{ meV}$  und  $-3,91 \text{ meV}$  zeigen deutlich die Kopplung zwischen Gast und Gittervibrationen.

Peaks der Käfigmoden ist ein breiter Untergrund im Spektrum sichtbar, der von der stark gedämpften Rotationsbewegung der Methanmoleküle stammt.

Beachtenswert ist die Reaktion des Eiskäfigs auf die Schwingungen der Gäste. Um dies untersuchen zu können, ist es notwendig, den Beitrag des Gastes zum Streusignal möglichst klein zu halten. Hier bietet sich Xenonhydrat an. Xe-Atome sind im Gegensatz zu H-Atomen für Neutronen praktisch unsichtbar. Gleichzeitig ist die Wechselwirkung mit dem Gitter besonders ausgeprägt. Zurzeit lassen sich sowohl vom Methan als auch vom Xenonhydrat nur Pulverproben herstellen, sodass lediglich die Zustandsdichte der Phononen, nicht aber die Dispersionsrelationen gemessen werden können. Abbildung 7 zeigt die bei  $100 \text{ K}$  gemessene Zustandsdichte von Xenonhydrat [13].

Die Zustandsdichte von Eis hat einen breiten Peak bei einem Energieübertrag von  $7 \text{ meV}$ . Im Xenonhydrat finden wir ebenfalls einen, wenn auch leicht modifizierten, Peak bei  $7 \text{ meV}$  und einen weiteren Peak bei  $10 \text{ meV}$ . Im Gegensatz zum Eis treten im Xenonhydrat aber noch zusätzlich drei scharfe Linien in der Zustandsdichte bei Energien von  $-1,95 \text{ meV}$ ,  $-2,88 \text{ meV}$  und  $-3,91 \text{ meV}$  auf, die durch die Kopplung zwischen den Käfigmoden und dem Gitter entstehen. Die Käfig-

- [8] C. Gutt, B. Asmussen, W. Press, C. Merkl, H. Casalta, J. Greinert, G. Bohrmann, J. S. Tse und A. Hüller, Euro. Phys. Lett. **48**, 269 (1999)
- [9] J. S. Tse, C. I. Ratcliffe, B. M. Powell, V. F. Sears und Y. P. Handa, J. Phys. Chem. **101**, 4491 (1997)
- [10] C. Gutt, W. Press, A. Hüller, H. Casalta und J. S. Tse, J. Chem. Phys. **114**, 4160 (2001)
- [11] R. G. Ross, P. Andersson und G. Bäckström, Nature **290**, 322 (1981)
- [12] J. S. Tse, M. L. Klein und I. R. McDonald, J. Chem. Phys. **12**, 6146 (1984)
- [13] J. S. Tse, V. P. Shpakov, V. R. Belosludov, F. Trouw, Y. P. Handa und W. Press, Euro. Phys. Lett. (im Druck 2001)
- [14] W. F. Kuhs, A. Klapproth, F. Gotthardt, K. Techmer und T. Heinrichs, Geophys. Res. Lett. **27**, 2929 (2000)

### Die Autoren

**Christian Gutt**, 29, ist Experimentalphysiker an der Universität Kiel und befasste sich in der Diplomarbeit und Promotion mit Neutronenstreuung an Molekulkristallen. Im August 2001 wechselte er als Assistent an den Lehrstuhl für Experimentelle Physik I der Universität Dortmund. Damit wohnt der begeisterte Fußballfan endlich in einer Bundesliga-Hauptstadt. **Werner Press**, 58, nutzt Neutronen und Röntgenstreuungsmethoden, vor allem zur Untersuchung von molekularen Festkörpern und Flüssigkeiten. Zurzeit ist er Vorsitzender des Komitees für Forschung mit Neutronen in Deutschland. Außerhalb des Labors findet man ihn häufig auf Flohmärkten und in Antiquariaten. **Gerhard Bohrmann**, 45, und **Jens Greinert**, 32, arbeiten als Meeresgeologen am GEOMAR Forschungszentrum in Kiel. Ihre Forschungsarbeiten zu Gashydraten führen die beiden in alle Weltmeere. Sie gehören zu dem Kieler Team, das in diesem Jahr mit dem Philip-Morris-Forschungspreis ausgezeichnet wurde. Jens Greinert promovierte über kalte Quellen am Meeresboden im Pazifik. Er züchtet Süßwasserfische und ist ein Spezialist im Drachenbau. **Alfred Hüller**, Jahrgang 1939, arbeitet als Theoretiker gerne auch mit Experimentalphysikern zusammen. Nach längeren Aufenthalten in Grenoble und Jülich forscht er seit mehr als 20 Jahren in Erlangen. Wenn er nicht gerade im Gebirge unterwegs ist.



Christian Gutt



Jens Greinert



Gerhard Bohrmann